

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-266074

(43) 公開日 平成10年(1998)10月6日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

D 0 6 M 15/39

D 0 6 M 15/39

B 3 2 B 25/10

B 3 2 B 25/10

審査請求 未請求 請求項の数9 OL (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平9-72285

(22) 出願日 平成9年(1997)3月25日

(71) 出願人 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

(72) 発明者 埴岡 清弘

愛知県岡崎市矢作町字出口1番地 東レ株式会社岡崎工場内

(54) 【発明の名称】 ゴム補強用繊維および補強ゴム製品

(57) 【要約】

【課題】 経日安定性が従来よりも2倍以上良好な接着剤処理液で処理されて、その生産・加工性がすぐれ、かつ産業用のゴム材料との接着性が良好なゴム補強用繊維、およびこのゴム補強用繊維を用いてなる補強ゴム製品を提供する。

【解決手段】 本発明のゴム補強用繊維は、レゾルシンとホルマリンとを固体酸触媒の存在下で反応せしめたレゾルシン・ホルマリン重縮合物に、さらにゴムラテックスを加えて形成した接着剤処理液で合成繊維の表面を処理したことを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 レゾルシンとホルマリンとを固体酸触媒の存在下で反応せしめたレゾルシン・ホルマリン重縮合物に、さらにゴムラテックスを加えて形成した接着剤処理液で合成繊維の表面を処理したことを特徴とするゴム補強用繊維。

【請求項 2】 レゾルシンとホルマリンとをゼオライト触媒の存在下で反応せしめたレゾルシン・ホルマリン重縮合物に、さらにゴムラテックスを加えて形成した接着剤処理液で合成繊維の表面を処理したことを特徴とするゴム補強用繊維。

【請求項 3】 レゾルシン・ホルマリン重縮合物にゴムラテックスを加えて形成した接着剤処理液であって、接着剤処理液におけるアルカリ金属およびアルカリ土類金属の含有量が全量で 200 ppm 以下であり、かつオキソ酸、オキシニウム化合物および塩化水素の含有量が全量で 200 ppm 以下である接着剤処理液で合成繊維の表面を処理したことを特徴とするゴム補強用繊維。

【請求項 4】 接着剤処理液におけるアルカリ金属、アルカリ土類金属およびアンモニウム化合物の含有量が全量で 200 ppm 以下であり、かつオキソ酸、オキシニウム化合物および塩化水素の含有量が全量で 200 ppm 以下であることを特徴とする請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載のゴム補強用繊維。

【請求項 5】 接着剤処理液が、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム化合物、オキソ酸、オキシニウム化合物および塩化水素の含有量が全量で 100 ppm 以下であるレゾルシン・ホルマリン重縮合物と、ゴムラテックスとから形成されていることを特徴とする請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載のゴム補強用繊維。

【請求項 6】 レゾルシン・ホルマリン重縮合物におけるレゾルシンとホルマリンのモル比が、1:0.1～1:8 の範囲にあることを特徴とする請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載のゴム補強用繊維。

【請求項 7】 接着剤処理液におけるレゾルシン・ホルマリン重縮合物とゴムラテックスの配合比率が、固形分重量換算で 1:1～1:15 の範囲にあることを特徴とする請求項 1～6 のいずれか 1 項に記載のゴム補強用繊維。

【請求項 8】 合成繊維に対する接着剤処理液の付着量が、固形分換算で 0.01～1.0 重量%であることを特徴とする請求項 1～7 のいずれか 1 項に記載のゴム補強用繊維。

【請求項 9】 請求項 1～8 のいずれか 1 項に記載のゴム補強用繊維で補強されたことを特徴とする補強ゴム製品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、保存性、すなわち経日安定性が良好な接着剤処理液で処理されて、その生

産・加工性がすぐれ、かつ産業用のゴム材料との接着性が良好なゴム補強用繊維、およびこのゴム補強用繊維を用いてなる補強ゴム製品に関するものである。

【0002】

【従来の技術】自動車タイヤ、コンベアベルト、Vベルト、およびホースなどの補強ゴム製品には、ゴム補強材料として様々な繊維材料が使用されている。

【0003】特に、ポリエステル繊維、ポリアミド繊維およびアラミド繊維は、高強力、強靱性、寸法安定性、耐熱性、および耐疲労性などのすぐれた特性を有しているため、ゴム補強用繊維として広く使用されている。

【0004】しかし、一般にこれらのゴム補強用繊維の多くは、そのままではゴムとの接着性がないため、レゾルシン・ホルマリン・ゴムラテックスを含む接着剤処理液やゴム糊などで処理されて用いることが多い。しかしながら、通常使用されるこれら接着剤処理液は、保存性、すなわち経日安定性が悪く、繊維にゴムとの接着性を付与する際の生産・加工性が劣るため、長期間保存しても接着性能を保持できる接着剤処理液の開発が従来から求められており、これまでも様々な提案がなされてきた。

【0005】すなわち、繊維材料がポリアミドの場合には、レゾルシン・ホルマリン・ゴムラテックスを含む接着剤処理液で処理する方法が一般的であるが、この方法で処理された繊維材料は一般に良好な接着性を示すものの、接着剤処理液は、長いものでも 1 週間程度でゲル化し、接着剤の品質が変化してしまうという欠点を有しており、かかる品質の変化した処理液で処理された繊維材料は、十分な接着力を発揮し得ないという問題があった。

【0006】さらに、レゾルシン・ホルマリン重縮合物は、熟成触媒として強アルカリ・酸などを使用して製造されるために、接着剤処理液の調整は取扱い上の注意が慎重を要し、そのために接着作業性の劣るものであった。

【0007】そこで、このレゾルシン・ホルマリン重縮合物にゴムラテックスを加える際に、さらにアンモニアを添加することで、接着性および処理液の経日安定性がある程度向上することが提案され、有用されてきたが、近年ではさらに強い接着力と保存性、即ち長期間経日したときの接着剤処理液の安定性の改良に対する要請が一層強くなってきている。

【0008】また、上記の問題点を解決する方法としては、接着剤処理液の経日安定性を低める原因の 1 因を、レゾルシン・ホルマリン重縮合物の熟成触媒として添加されるアルカリ金属イオンにあるとして、これをアンモニウムイオンに置き換える方法（特公昭 51-116296 号公報）が提案されているが、この方法は有機溶媒への溶解抽出、乾燥、再溶解化といった煩雑な処理が必要であるうえに、さらに樹脂を水洗いして塩を取り除く

という方法であるため、アルカリ金属イオンを完全には取り除くことはできず、またアンモニウムイオンも過剰に残留してしまうため、このレゾルシン・ホルマリン重縮合物と共に使用されるゴムラテックスの種類によっては、接着剤処理液が反応してゲル化してしまうという問題があり、十分な接着剤処理液の経日安定性が達成されているとはいえなかった。

【0009】さらに、特公昭51-116296号公報には、レゾルシン・ホルマリン樹脂水溶液から陽イオン交換樹脂によってアルカリ金属イオンを吸着させた後、上記特公昭51-116296号公報開示の操作を行う方法も提案されているが、この方法によると、陽イオン交換樹脂（スルホン酸基／カルボン酸基）がレゾルシン・ホルマリン樹脂をも吸着してしまうために、アルカリ金属イオンのみを十分に吸着・除去・分離することが困難であり、したがって同法で調整した接着剤処理液の経日安定性も十分とはいえるものではなかった。

【0010】また、繊維材料がポリエステル繊維の場合には、まず繊維をポリエポキシド化合物と芳香族ポリイソシアネート化合物とを含む第1処理液で処理し、次いでレゾルシン・ホルマリン・ゴムラテックスを含む第2処理液で処理する方法が、例えば特公昭42-11482号公報で開示されており、この方法で処理されたポリエステル繊維材料は良好な接着性を示すが、ここで使用される第2処理液は、上記ポリアミド繊維の場合と同質の接着剤処理液であるため、その経日安定性は十分満足できるものではなかった。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上述した従来技術における問題点の解決を課題として検討した結果達成されたものである。

【0012】したがって、本発明の目的は、経日安定性が従来よりも2倍以上良好な接着剤処理液で処理されて、その生産・加工性がすぐれ、かつ産業用のゴム材料との接着性が良好なゴム補強用繊維、およびこのゴム補強用繊維を用いてなる補強ゴム製品を提供することにある。

【0013】

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成するために、本発明のゴム補強用繊維は、レゾルシンとホルマリンとを固体酸触媒の存在下で反応せしめたレゾルシン・ホルマリン重縮合物に、さらにゴムラテックスを加えて形成した接着剤処理液で合成繊維の表面を処理したこと、レゾルシンとホルマリンとをゼオライト触媒の存在下で反応せしめたレゾルシン・ホルマリン重縮合物に、さらにゴムラテックスを加えて形成した接着剤処理液で合成繊維の表面を処理したこと、またはレゾルシン・ホルマリン重縮合物にゴムラテックスを加えて形成した接着剤処理液であって、接着剤処理液におけるアルカリ金属およびアルカリ土類金属の含有量が全量で200ppm

m以下であり、かつオキシ酸、オキシニウム化合物および塩化水素の含有量が全量で200ppm以下である接着剤処理液で合成繊維の表面を処理したことを特徴とする。

【0014】なお、本発明のゴム補強用繊維においては、接着剤処理液におけるアルカリ金属、アルカリ土類金属およびアンモニウム化合物の含有量が全量で200ppm以下であり、かつオキシ酸、オキシニウム化合物および塩化水素の含有量が全量で200ppm以下であること、接着剤処理液がアルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム化合物、オキシ酸、オキシニウム化合物および塩化水素の含有量が全量で100ppm以下であるレゾルシン・ホルマリン重縮合物と、ゴムラテックスとから形成されていること、レゾルシン・ホルマリン重縮合物におけるレゾルシンとホルマリンのモル比が1:0.1~1:8の範囲にあること、接着剤処理液におけるレゾルシン・ホルマリン重縮合物とゴムラテックスの配合比率が、固形分重量換算で1:1~1:15の範囲にあること、および合成繊維に対する接着剤処理液の付着量が、固形分換算で0.01~10重量%であることが望ましい条件であり、これらの条件を適用することによって、一層すぐれた効果を得ることができる。

【0015】また、本発明のゴム補強製品は、上記のゴム補強用繊維で補強された例えば自動車タイヤ、コンベアベルト、Vベルトおよびホースなど、なかでもブレーキ、パワーステアリング、エアコン、オイル輸送用ホースなどの工業ゴム製品であることを特徴とする。

【0016】

【発明の実施の形態】以下に、本発明の構成および効果について詳述する。

【0017】本発明で使用する繊維材料としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレートなどのポリエステル繊維、ナイロン6、ナイロン66のごときポリアミド繊維、およびポリメタフェニレンイソフタラミドなどのアラミド繊維などが挙げられる。

【0018】本発明で使用する繊維材料の形態は、その用途によって種々異なるが、本発明の接着剤処理液は、任意の形態の繊維材料に施すことができ、たとえばヤーンの状態でもよいしコードまたは織布となした後処理してもよい。

【0019】本発明で使用する接着剤処理液は、レゾルシン・ホルマリン重縮合物・ゴムラテックスを含む処理液であり、通常RFLと呼ばれているものである。

【0020】本発明の接着剤処理液は、RFLに固体酸触媒またはゼオライト触媒を用いたことに特徴があり、アルカリ金属およびアルカリ土類金属の含有量は、全量で200ppm以下であり、かつオキシ酸、オキシニウム化合物および塩化水素の含有量は、全量で200ppm以下である。

【0021】接着剤処理液に全量で200ppmを越え

る量でアルカリ金属、アルカリ土類金属、オキソ酸、オキソニウム化合物および塩化水素が含まれる場合には、接着剤処理液の経日安定性が著しく低下するため好ましくない。

【0022】なお、ゴムラテックスに安定剤としてアンモニアを必要としない場合には、接着剤処理液のアルカリ金属、アルカリ土類金属およびアンモニウム化合物の含有量が全量で200ppm以下であり、かつオキソ酸、オキソニウム化合物および塩化水素の含有量が全量で200ppm以下であることがより望ましい。

【0023】接着剤処理液に全量で200ppmを超える量でアルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム化合物、オキソ酸、オキソニウム化合物および塩化水素が含まれる場合には、接着剤処理液の経日安定性が著しく低下するため好ましくない。

【0024】上記接着剤処理液を得るためには、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム化合物、オキソ酸、オキソニウム化合物および塩化水素の含有量が全量で100ppm以下のレゾルシン・ホルマリン重縮合物を用いてRFLを作成する必要がある、これら各成分を100ppmを超えて含有するレゾルシン・ホルマリン重縮合物を使用する場合には、本発明の目的とする効果を得ることができない。

【0025】また、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム化合物、オキソ酸、オキソニウム化合物および塩化水素の含有量が全量で100ppm以下のレゾルシン・ホルマリン重縮合物を得るためには、従来より使用されている酸化ナトリウムや酸化カリウムのごとき水溶性のアルカリ金属触媒を用いることは好ましくなく、回収の容易な固体酸触媒またはゼオライト触媒を用いることが必須であって、これ以外の方法で目的とするレゾルシン・ホルマリン重縮合物を得るには、煩雑な処理を必要とするため好ましくない。

【0026】本発明でレゾルシン・ホルマリン重縮合物を得るために使用する固体酸触媒としては、活性白土、シリカアルミナ、シリカマグネシウム、アルミナポリア、ゼオライトなどが例示できるが、なかでも酸型ゼオライトが好ましい。ゼオライト触媒としては、ホウフッ石、水和ホウソーダ石、ホージャサイト（A型ゼオライト、X型ゼオライト、Y型ゼオライト）、ソーダーフッ石、モルデナイト、キフッ石、ブリュースターフッ石、ペンタシル型ゼオライト、ベータ型ゼオライトなどのごとき結晶性アルミノケイ酸塩が挙げられ、これらはプロトンまたは1価もしくは多価カチオンで置換されている。

【0027】レゾルシン・ホルマリン重縮合物の重縮合時における固体酸触媒またはゼオライト触媒の使用量は、調整中の反応物に対し5～50重量%、好ましくは10～20重量%の範囲である。固体酸触媒またはゼオライト触媒の使用量が5重量%未満では、調整反応に時

間がかかりすぎ、逆に50重量%を越えると、熟成反応が急激に進み適正なレゾルシン・ホルマリン重縮合物が得られなくなるため好ましくない。

【0028】レゾルシン・ホルマリン重縮合物の重縮合反応後には、固体酸触媒またはゼオライト触媒を必ずしも処理液中から取り除かなくてもよいが、取り除いたほうが好ましく、また最終的な接着剤処理液中の固体酸触媒またはゼオライト触媒濃度を5.0重量%以下、好ましくは1.0重量%以下にすることが、接着剤処理液の経日安定性効果を得るために好ましい。

【0029】本発明において、上記の効果を生じる理由は、次のように推測される。すなわち、従来のレゾルシン・ホルマリン重縮合物の重縮合は、アルカリもしくは酸を添加することにより行なわれており、これらの触媒は具体的には酸化ナトリウム、酸化カリウム、アンモニア、希硫酸、希塩酸ならびに自然界における自動酸化で生じる炭化水素酸化物および炭酸などである。しかるに、これらの触媒は、水溶液中において電離し、平衡がくずれた場合に塩を生成しやすい。特に、ゴムラテックスにこれらと反応し塩を生成する物質が含まれる場合には、その塩が核となり接着剤処理液が粗粒化し、処理液自体の寿命の低下や接着力の低下を生じることになる。あるいは、ゴムラテックスの接着に大きく関与するクロロ基、スルホニル基およびアルキル基などの官能基と反応/マスクして不活性化することになる。

【0030】これに対し、レゾルシン・ホルマリン重縮合物の重縮合触媒として固体酸触媒またはゼオライト触媒を用いた場合には、上記電解質が接着剤処理液の系中に含まれないために、上記の塩の生成があり得ず、凝集核になることがない上、クロロ基、スルホニル基およびアルキル基などの接着力に関与する官能基を不活性化することがない。また、固形触媒であることより液中から取り除きやすく、触媒を取り除くことによりレゾルシン・ホルマリン重縮合物の熟成が止まり、結果として安定した接着剤処理液品質の維持が可能になるのである。

【0031】本発明の接着剤処理液に含まれるレゾルシン・ホルマリン重縮合物において、レゾルシンとホルマリンのモル比は、1:0.1～1:8、好ましくは1:0.5～1:5、さらに好ましくは1:1～1:4の範囲である。ホルマリンの比率が1:0.1未満では、処理液の経日安定性が劣りゲル化しやすく、かかるゲル化変質した接着剤処理液を用いて処理した繊維材料の接着力は低下することになるため好ましくない。一方、ホルマリンの比率が1:8を越えると、接着剤としての機能が得られず接着力が低下するため好ましくない。

【0032】本発明の接着剤処理液に用いるゴムラテックスとしては、たとえば天然ゴムラテックス、スチレン・ブタジエンコポリマーラテックス、ビニルピリジン・スチレン・ブタジエンターポリマーラテックス、ニトリルゴムラテックス、クロロブレンラテックス、およびク

ロロスルホン化ポリエチレンラテックスなどが挙げられ、これらは単独または2種類以上併用して使用される。

【0033】レゾルシン・ホルマリン重縮合物とゴムラテックスの配合比率は、固形分重量比にて1:1~1:15、好ましくは1:3~1:12の範囲にあることが望ましい。

【0034】接着剤処理液におけるゴムラテックスの比率が1:1未満であると、接着剤処理された繊維材料が硬くなり、逆に1:15を越えると接着力が低下するため好ましくない。

【0035】接着剤処理液を合成繊維の表面に付着せしめる方法としては、ローラーとの接触またはノズルからの噴霧による塗布法、および液浴への浸漬法などの任意の方法を採用することができる。

【0036】合成繊維に対する接着剤処理液の付与量は、固形分換算で0.01~10重量%、好ましくは0.5~10重量%である。接着剤処理液の付与量が0.01重量%未満では、接着力が十分に発揮されず、10重量%を越えると、処理した合成繊維の柔軟性が低下するため好ましくない。

【0037】繊維に対する接着剤処理液の固形分付着量を制御するためには、通常圧接ローラーによる絞り法、スクレパーによるかき落とし法、空気吹き付けによる吹き飛ばし法、および吸引、吸収、ピーターによる叩打法などの手段を用いることができる。

【0038】本発明において、合成繊維を接着剤処理液で処理した後は、さらに繊維を120℃以上合成繊維の融点以下の温度で処理することが望ましい。

【0039】また、接着剤処理液を溶融紡糸した未延伸糸上に付着させてから延伸・熱処理した後、さらに接着剤処理液で処理するようにしてもよい。

【0040】さらには、乾燥、熱処理後に処理繊維をエ

ッジに摺接させることにより、断糸が起こらない程度のブレードング柔軟化処理を施してもよい。

【0041】このようにして処理された合成繊維は、ゴムとの接着性にすぐれ、ゴム補強用としてすぐれた高強力、強靱性、寸法安定性などの物理的特性を有しており、かつ接着剤処理液の経日安定性が良好であるため、工業的にすぐれた生産・加工性のもとに、安定して製造することができる。

【0042】また、上記のゴム補強用繊維で補強されたゴム補強製品、例えば自動車タイヤ、コンベアベルト、Vベルトおよびホースなど、なかでもブレーキ、パワーステアリング、エアコン、オイル輸送用ホースなどの工業ゴム製品は、ゴムと補強用繊維との接着力が高いことから、高品位な性能を発揮する。

【0043】

【実施例】以下に、実施例により、本発明の構成および効果をより具体的に説明する。なお、実施例における各特性の評価は、次に説明する方法にしたがって行なった。

【0044】〔接着力〕接着力はCRA剥離力を示す。CRA剥離力とは、繊維コードとゴムとの接着力を示すもので、処理コードを7本2mm間隔で被接着ゴム中に埋め込み、160℃で20分間、プレスにより上部より30Kg/cm²の圧力をかけて加硫した後、埋め込んだ処理コード中5本を引張速度300cm/分で引き剥がすために必要な力をKg/5本の単位で表したものである。被接着ゴムとしては、実施例1~4および比較例1~4では表1に示した組成のオイルホース用ゴムを、また実施例5~8および比較例5~8では表2に示したEPDMゴムを、それぞれ使用した。

【0045】

【表1】

表1

組成物名	重量部
NBRゴム	80
スチレン・ブタジエンゴム	20
SBFカーボンブラック	40
ステアリン酸	2
硫黄	2
亜鉛華	5

【表2】

表2

組成物名	重量部
EPDMコンパウンド	1000

9	10
テトラメチルチウラムジスルフィド 2-メルカプトベンゾチアゾール	3
ジペンタメチレンチウラムテトラスルフィド	1
硫黄	3
テルリウムジエチルジチオカーバメート	2

【0046】[ゴム付着率] ゴム付着率もゴムの接着性を示す尺度であり、上記の接着力測定の際に、ゴムから剥離したコード表面上を肉眼で観察し、コード表面のゴムが付着している部分を百分率で表したものである。

【0047】[接着処理液の経日安定性] 処理液の経日安定性を評価したものであり、一般にコードを処理するために必要な粘度である20cSt以下を目安として、経日で粘度を測定・観察し、8cSt以下を◎、18cSt以下を○、22cSt以下を△、処理に適していない場合には×として表した。粘度の測定には単一円筒型回転粘度計ビスメトロン（芝浦システム株式会社）を使用した。

【0048】[実施例1] ゼオライト35g（東ソー（株）製品、合成ゼオライトA-3）に水260gに加え、レゾルシン30g、37%ホルマリン水溶液40g

添加して十分に攪拌して分散させた。
【0049】この液を50メッシュのフィルターで濾過し、ゼオライトを取り除き、NBRラテックス（日本ゼオン（株）製品、アクリロニトリル・ブタジエンラテックス）400gと水220gを添加して混合した。これを接着剤処理液とする。

【0050】1260d/2、ヨリ数：10回/10cmのポリアミド繊維からなるコードを、コンピュータ処理機（C. A. Litzler社製タイヤコード処理機）を用いて、上記処理液中に浸漬した後、120℃で2分間乾燥し、次いで220℃で2分間熱処理した。

【0051】得られたポリアミド繊維には、接着剤処理液の固形分が5.5重量%～7.5重量%付着していた。これを実施例1のコードとした。

【0052】このコードを用い、剥離力、ゴム付着量および処理液の経日安定性を測定した結果を表3に示す。

【0053】[実施例2] 処理液の作成時に、さらにアンモニア38g（27重量%）を加えた以外は、実施例1と同様の操作を行い、コードを作成して、剥離力、ゴム付着量および処理液の経日安定性を測定した結果を表3に示す。

【0054】[実施例3] ペンタエリストールジグリシジルエーテル20gに界面活性剤としてネオコールSW-30（第一工業製薬（株）製品、ジオクチルスルホサクシネートナトリウム塩の30重量%水溶液）4gを添加し、これに水966gに攪拌しながら加えた。これを、第1処理液とする。

【0055】一方、ゼオライト35gを水260gに加え、レゾルシン30g、37%ホルマリン水溶液40g

添加して十分に攪拌して分散させた。

【0056】この液を50メッシュのフィルターで濾過して、ゼオライトを取り除き、次にNBRラテックス（日本ゼオン（株）製品、アクリロニトリル・ブタジエンラテックス）400gと水220g添加して混合した。これを第2処理液とする。

【0057】1500d/1、ヨリ数：15回/10cmのポリエチレンテレフタレート繊維からなるコードを、コンピュータ処理機（C. A. Litzler社製タイヤコード処理機）を用いて、上記第1処理液中に浸漬した後、220℃で2分間熱処理し、次いで第2処理液に浸漬した後、220℃で2分間熱処理を行った。

【0058】乾燥後のポリエステル繊維には、処理液の固形分が3.5重量%～6.5重量%付着していた。

【0059】得られた処理コードについて、剥離力、ゴム付着量および第2処理液の経日安定性を測定した結果を表3に示す。

【0060】[実施例4] 第2処理液の作成時に、さらにアンモニア38g（27重量%）を加えた他は、実施例3と同様の操作を行いコードを作成した。

【0061】このコードについて、剥離力、ゴム付着量および第2処理液の経日安定性を測定した結果を表3に示す。

【0062】[実施例5] NBRラテックス（日本ゼオン（株）製品、アクリロニトリル・ブタジエンラテックス）400gを使用する代わりに、CSMラテックス（住友精化（株）製品、クロロスルホン化ポリエチレンラテックス）420gを使用し、添加する水の量を200gに変更した他は実施例1と同様にしてコードを作成し、剥離力、ゴム付着量および処理液の経日安定性を測定した結果を表3に示す。

【0063】[実施例6] 処理液にさらにアンモニア38g（27重量%）を加えた他は、実施例5と同様にしてコードを作成し、剥離力、ゴム付着量および処理液の経日安定性を測定した結果を表3に示す。

【0064】[実施例7] 第2処理液にNBRラテックス（日本ゼオン（株）製品、アクリロニトリル・ブタジエンラテックス）400gを使用する代わりに、CSMラテックス（住友精化（株）製品、クロロスルホン化ポリエチレンラテックス）420gを使用し、添加する水の量を200g添加に変更した他は、実施例3と同様にしてコードを作成し、剥離力、ゴム付着量および処理液の経日安定性を測定した結果を表3に示す。

【0065】[実施例8] 第2処理液にさらにアンモ

ア38g(27重量%)を加えた他は、実施例7と同様にしてコードを作成し、剥離力、ゴム付着量および処理液の経日安定性を測定した結果を表3に示す。*

*【0066】
【表3】

表3

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8
コード材質		ポリアミド	ポリアミド	ポリエステル	ポリエステル	ポリアミド	ポリアミド	ポリエステル	ポリエステル
RF触媒		ゼオライト	ゼオライト	ゼオライト	ゼオライト	ゼオライト	ゼオライト	ゼオライト	ゼオライト
アンモニア添加		なし	あり	なし	あり	なし	あり	なし	あり
被接着ゴム		NBR	NBR	NBR	NBR	EPDM	EPDM	EPDM	EPDM
接着力(kg/5本)		4.1	4.1	3.6	3.7	3.2	3.1	3.1	3.1
ゴム付着率(%)		85	80	65	70	50	50	50	50
処理液の経日安定性	1日	○	○	○	○	○	○	○	○
	3日	○	○	○	○	○	○	○	○
	7日	○	○	○	○	○	○	○	○
	12日	×	○	×	○	×	○	×	○

【比較例1】10%苛性ソーダー水溶液25gに水260gに加え、レゾルシン30g、37%ホルマリン水溶液40g添加して十分に攪拌して分散させた。

【0067】これにさらにNBRラテックス(日本ゼオン(株)製品、アクリロニトリル・ブタジエンラテックス)400gと水220gを添加して混合し、これを処理液とした。

【0068】この処理液を用いて、実施例1と同様にしてコードを作成し、剥離力、ゴム付着量および処理液の経日安定性を測定した結果を表4に示す。

【0069】【比較例2】処理液の作成時に、さらにアンモニア38g(27重量%)を加えた他は、比較例1と同様の操作を行ってコードを作成し、剥離力、ゴム付着量および処理液の経日安定性を測定した結果を表4に示す。

【0070】【比較例3】10%苛性ソーダー水溶液25gを水260gに加え、よく攪拌して得た水溶液中に、レゾルシン30g、37%ホルマリン水溶液40g添加して十分に攪拌して分散させた。

【0071】次に、NBRラテックス(日本ゼオン(株)製品、アクリロニトリル・ブタジエンラテックス)400gに水220g添加して希釈して第2処理液としたほかは、実施例3と同様の処理を行い、得られた処理コードについて、剥離力、ゴム付着量および第2処理液の経日安定性を測定した結果を表4に示す。

【0072】【比較例4】第2処理液にアンモニア38g(27重量%)を加えた他は、比較例5と同様の処理を行い、得られた処理コードについて、剥離力、ゴム付着量および第2処理液の経日安定性を測定した結果を表4に示す。

【0073】【比較例5】10%苛性ソーダー水溶液25gに水260gに加え、レゾルシン30g、37%ホルマリン水溶液40g添加して十分に攪拌して分散させた。これにCSMラテックス(住友精化(株)製品、クロロスルホン化ポリエチレンラテックス)420gと水200gを添加して混合した。これを処理液とし、実施例1と同様にしてコードを作成し、剥離力、ゴム付着量および処理液の経日安定性を測定した結果を表4に示す。

30 【0074】【比較例6】処理液にさらにアンモニア38g(27重量%)を加えたほかは、比較例9と同様にしてコードを作成し、剥離力、ゴム付着量および処理液の経日安定性を測定した結果を表4に示す。

【0075】【比較例7】10%苛性ソーダー水溶液25gを水260gに加え、よく攪拌して得た水溶液中にレゾルシン30g、37%ホルマリン水溶液40g添加し、十分に攪拌して分散させた。

40 【0076】次に、CSMラテックス(住友精化(株)製品、クロロスルホン化ポリエチレンラテックス)420gと水を200gを添加して混合し、これを第2処理液とした。

【0077】これら処理液で実施例3と同様の処理を行い、得られた処理コードについて、剥離力、ゴム付着量および第2処理液の経日安定性を測定した結果を表4に示す。

【0078】【比較例8】第2処理液にアンモニア38g(27重量%)を加えた他は、比較例7と同様の処理を行い、得られた処理コードについて、剥離力、ゴム付着量および第2処理液の経日安定性を測定した結果を表4に示す。

【0079】【比較例9】10%苛性ソーダー水溶液25gの代わりアンモニア38g（重量%）を加えた他は、比較例1と同様の処理を行い、得られた処理コードについて、剥離力、ゴム付着量および処理液の経日安定性を測定した結果を表4に示す。

【0080】【比較例10】10%苛性ソーダー水溶液*

*25gとアンモニア38g（27重量%）を同時に加えた他は、比較例1と同様の処理を行い、得られた処理コードについて、剥離力、ゴム付着量、処理液の経日安定性を測定した結果を表4に示す。

【0081】

【表4】

表4

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8	比較例9	比較例10
コード材質	ポリアミド	ポリアミド	ポリエステル	ポリエステル	ポリアミド	ポリアミド	ポリエステル	ポリエステル	ポリアミド	ポリアミド
RF触媒	NaOH	NaOH	NaOH	NaOH	NaOH	NaOH	NaOH	NaOH	NH ₃	NaOH + NH ₃
アンモニア添加	なし	あり	なし	あり	なし	あり	なし	あり	なし	なし
被接着ゴム	NBR	NBR	NBR	NBR	EPDM	EPDM	EPDM	EPDM	NBR	NBR
接着力 (kg/5本)	4	3.7	3.5	3.5	3	2.9	2.8	2.7	3	2.8
ゴム付着力 (%)	80	70	60	60	45	45	40	35	50	40
処理液の経日安定性	1日	○	⊙	○	⊙	○	⊙	○	⊙	○
	3日	×	△	×	△	×	△	×	△	△
	7日	×	△	×	△	×	△	×	△	×
	12日	×	×	×	×	×	×	×	×	×

表3および表4の結果から明らかなように、実施例1～8と比較例1～8は、触媒にゼオライトを使用したものと水酸化ナトリウムを使用したものとの比較であるが、実施例において接着力は向上もしくは維持したまま、処理液の経日安定性は向上していることが確認できた。また、アンモニアを後から添加した場合には、接着力・処理液の経日安定性が向上する場合があるが（実施例2・実施例6）、実施例1、実施例2、比較例1、比較例2、比較例9、および比較例10の結果からは、レゾルシン・ホルマリンを重縮合をさせる時からの添加では効果がなく、むしろ接着力および処理液の経日安定性が低下することが確認できた。

【0082】

【発明の効果】以上説明したように、本発明のゴム補強用繊維は、ゴムとの接着力がすぐれ、かつ安定して高品位なコードとなる。また、本発明によれば、接着剤処理液の作製時における作業性を容易にし、かつ処理液の経日安定性も、従来1週間程度のものが2週間以上に向上することにより、安定した操作性を得ることができる。

【0083】さらに、上記のゴム補強用繊維を補強材として用いた本発明のゴム補強製品は、自動車タイヤ、コンベアベルト、Vベルトおよびホースなど、なかでもブレーキ、パワーステアリング、エアコン、オイル輸送用ホースなどの工業ゴム製品としてきわめて有用であり、高品位の性能を発揮する。